

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 41 23 889 A 1

⑯ Int. Cl. 5:
C 08 F 6/00
C 08 J 3/28
C 08 F 251/00
C 08 F 291/00
C 08 F 2/38
// C 08F 2/10,2/16,
2/32,2/46,4/04,4/28,
4/40

DE 41 23 889 A 1

⑯ Aktenzeichen: P 41 23 889.3
⑯ Anmeldetag: 18. 7. 91
⑯ Offenlegungstag: 12. 3. 92

⑯ Unionspriorität: ⑯ ⑯ ⑯

07.09.90 JP 238514/90

⑯ Anmelder:

Sanyo Chemical Industries, Ltd., Kyoto, JP

⑯ Vertreter:

Kador, U., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 8000
München

⑯ Erfinder:

Date, Masashi; Sumiya, Takashi, Kyoto, JP; Tanaka,
Kenji, Otu, Shiga, JP

⑯ Wasseraufnehmende Harzzusammensetzung und Verfahren zur Herstellung dieses wasseraufnehmenden Harzes

⑯ Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung wasseraufnehmender Harze mit verringertem Gehalt an Restmonomer und an wasserlöslichen Komponenten, das den Schritt der Bestrahlung des wasseraufnehmenden Harzes, das durch Polymerisation eines wasserlöslichen Monomers mit einem Polysaccharid und/oder einem Vernetzungsmittel erhalten wird, mit ultravioletten Strahlen in Gegenwart eines Radikalscavengers in jeder Stufe des Trocknens oder der Pulverisierung nach der Polymerisation umfaßt. Die Erfindung bezieht sich ebenfalls auf eine wasseraufnehmende Harzzusammensetzung mit einem Gehalt an Restmonomer von 500 ppm oder weniger und einem Gehalt an wasserlöslichen Komponenten von 7 Gew.-% oder weniger, wobei diese Zusammensetzung für Verwendungszwecke im Kontext mit dem menschlichen Körper, z. B. flüssigkeitsaufnehmende Watte bzw. Binden und Sanitärmaterialien, bei Verwendungszwecken in Verbindung mit Lebensmitteln, bei Verwendungszwecken als wasserhaltende Mittel und Antikondensationsmittel und bei verschiedenen anderen Verwendungszwecken vorteilhaft ist.

DE 41 23 889 A1

Beschreibung

Diese Erfindung bezieht sich auf wasseraufnehmende Harzzusammensetzungen und auf ein Verfahren zur Herstellung wasseraufnehmender Harze und insbesondere auf wasseraufnehmende Harzzusammensetzungen und ein Verfahren zur Herstellung wasseraufnehmender Harze, bei denen der Restmonomergehalt und der Gehalt an wasserlöslichen Komponenten verringert sind.

Als herkömmliche Verfahren zur Verringerung des Restmonomers in wasseraufnehmenden Harzen wurden ein Verfahren, bei dem reduzierende Materialien zugesetzt werden, ein Verfahren, bei dem Peroxide und/oder Azoverbindungen zugesetzt werden, ein Verfahren, das eine UV-Bestrahlung anwendet, usw. vorgeschlagen.

Diese Verfahren bewirken eine Verringerung des Restmonomers. Bei diesen Verfahren finden jedoch aufgrund der Entstehung von Radikalen gleichzeitig mit der Additionsreaktion und der erneuten Polymerisationsreaktion aufgrund des erzeugten Überschusses an Radikalen solche Nebenreaktionen statt, wie der Bruch der Polymerhauptkette des wasseraufnehmenden Harzes und der Bruch des Vernetzungspunktes.

Dies führt zu Problemen der Verschlechterung der Wasseraufnahmefähigkeit und der Erhöhung des Gehaltes an wasserlöslichen Komponenten aufgrund der Verringerung des Molekulargewichtes des wasseraufnehmenden Harzes.

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung wasseraufnehmender Harze mit verringertem Gehalt an Restmonomer und wasserlöslichen Komponenten zu schaffen.

Weiterhin ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, wasseraufnehmende Harzzusammensetzungen mit verringertem Gehalt an Restmonomer und wasserlöslichen Komponenten zu schaffen.

Durch die vorliegende Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung eines wasseraufnehmenden Harzes mit verringertem Gehalt an Restmonomer und wasserlöslichen Komponenten geschaffen, das den Schritt der Bestrahlung eines wasseraufnehmenden Harzes, das durch Polymerisation eines wasserlöslichen Monomers und eines Polysaccharids und/oder eines Vernetzungsmittels erhalten wurde, mit ultravioletten Strahlen in einer festgelegten Stufe der Trocknung oder der Pulverisierung nach der Polymerisation und in Gegenwart eines Radikaladsorberharzes bzw. -scavangers (nachfolgend als Radikalscavenger bezeichnet) umfaßt.

Durch die vorliegende Erfindung wird ebenfalls eine wasseraufnehmende Harzzusammensetzung mit einem Restmonomergehalt von 500 ppm oder darunter und auch mit einem Gehalt an wasserlöslichen Komponenten von 7 Gew.-% oder weniger geschaffen, die durch Bestrahlung einer wasseraufnehmenden Harzzusammensetzung, die durch Polymerisation eines wasserlöslichen Monomers und eines Polysaccharids und/oder eines Vernetzungsmittels erhalten wurde, mit ultravioletten Strahlen in einer festgelegten Stufe des Trocknens oder der Pulverisierung nach der Polymerisation und in Gegenwart eines Radikalscavengers erhalten wird.

In der vorliegenden Erfindung kann das wasserlösliche Monomer Monomere bedeuten, die wasserlöslich sind oder nach der Hydrolyse wasserlöslich werden. Beispiele eines Monomers, das wasserlöslich ist, sind polymerisierbare Monomere, die Säuregruppen enthalten, wie Carbon-, Sulfon- und Phosphorsäuregruppen, und auch Salze dieser Monomere.

Beispiele polymerisierbarer Monomere, die eine Carbonsäuregruppe enthalten, sind ungesättigte Monocarbon- oder Polycarbonsäuren, z. B. (Meth)acrylsäure (wobei (Meth)acrylsäure Acrylsäure und/oder Methacrylsäure ist, wobei (Meth) nachfolgend in diesem Sinne verwendet wird), Ethacrylsäure, Crotonsäure, Sorbinsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Zimtsäure usw. und Anhydride dieser Säuren, z. B. Maleinsäureanhydrid usw.

Beispiele polymerisierbarer Monomere, die eine Sulfonsäuregruppe enthalten, sind aliphatische oder aromatische Vinylsulfonsäuren, z. B. Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Vinyltoluolsulfonsäure, Styrolsulfonsäure usw.; (Meth)acrylsulfonsäuren, z. B. (Meth)acrylsulfonethoxy-, (Meth)acrylsulfopropylensäure usw.; (Meth)acrylamidsulfonsäuren, z. B. 2-Acrylamid-2-methylpropansulfonsäure usw.

Beispiele polymerisierbarer Monomere, die eine Phosphorsäuregruppe enthalten, sind (Meth)acrylydroxyalkylphosphorsäuremonoester, z. B. 2-Hydroxyethyl(meth)acryloylphosphat, Phenyl-2-acryloyloxyethylphosphat usw.

Diese Säuregruppen enthaltenden Monomere können jeweils entweder in situ oder in Kombination mit anderen verwendet werden.

Bevorzugt davon sind polymerisierbare Monomere, die eine Carbonsäure- oder Sulfonsäuregruppe enthalten, und polymerisierbare Monomere, die eine Carbonsäuregruppe enthalten, sind besonders bevorzugt.

Die Monomere, die die obengenannten Säuregruppen enthalten, können in Form wasserlöslicher Salze verwendet werden. Beispiele dieser Salze sind Alkalimetallsalze, z. B. Salze von Natrium, Kalium, Lithium usw., Erdalkalimetallsalze, z. B. Salze von Calcium, Magnesium usw., Salze von Ammonium und Amin, z. B. Salze von Alkylaminen, wie Methylamin und Triethylamin, und Salze von Alkanolaminen, wie Triethanolamin und Diethanolamin usw. und Kombinationen von zwei oder mehreren dieser Salze. Salze von Natrium oder Kalium sind bevorzugt.

Wenn ein Monomer, das eine Säuregruppe enthält, verwendet wird, wird auch das Salz dieses monomers vorzugsweise verwendet. Spezielle Monomere, die durch teilweise Neutralisation dieser Monomere mit der Säuregruppe hergestellt werden, werden vorzugsweise verwendet. Üblicherweise beträgt der Grad der Neutralisation des Monomers mit der Säuregruppe 50 bis 90 Mol-%, vorzugsweise 60 – 80 Mol-% der Säuregruppen des Monomers. Wenn der Neutralisationsgrad unter 50 Mol-% liegt, weist das erhaltene wässrige Gel-Polymer eine hohe Viskosität auf, und die Herstellung des wasseraufnehmenden Harzes ist schwer durchführbar. Wenn der Neutralisationsgrad über 90 Mol-% liegt, ist der pH-Wert des erhaltenen Polymers hoch, dies führt in Hinblick auf die Sicherheit für die menschliche Haut zu Problemen.

Die Neutralisation kann in jeder Stufe der Herstellung des wasseraufnehmenden Harzes durchgeführt werden, z. B. kann sie in der Stufe des polymerisierbaren Monomers oder in der Stufe des wässrigen Gels als Polymerisationsprodukt durchgeführt werden.

DE 41 23 889 A1

Beispiele eines Monomers, das nach der Hydrolyse wasserlöslich wird, sind (Meth)acrylonitril, Alkylester von ungesättigten Carbonsäuren, (Meth)acrylamid und Vinylacetat.

Bei der vorliegenden Erfindung ist es möglich, kationische wasserlösliche Monomere zu verwenden, die eine tertiäre Aminogruppe oder eine Gruppe eines quaternären Ammoniumsalzes enthalten.

Beispiele von Monomeren, die eine tertiäre Aminogruppe enthalten, sind Dialkylaminoalkyl(meth)acrylat, Dialkylaminohydroxyalkyl(meth)acrylat, Dialkylaminoalkyl(meth)acrylamid und Dialkylaminohydroxyalkyl(meth)acrylamid. Von den obengenannten Verbindungen sind gewöhnlich die Verbindungen geeignet, die eine Alkylgruppe mit einer Kohlenstoffzahl von 1 bis 6 aufweisen.

Beispiele der Monomere, die eine Gruppe eines quaternären Ammoniumsalzes enthalten, sind Reaktionsprodukte der obengenannten Monomere, die eine tertiäre Aminogruppe enthalten, mit Alkylhalogenid oder Dialkylsulfat, N-Alkylvinylpyridiniumhalogenid und Trialkylallylammoniumhalogenid. Von den oben genannten Verbindungen sind gewöhnlich die Verbindungen geeignet, die eine Alkylgruppe mit einer Kohlenstoffzahl von 1 bis 6 aufweisen.

In der vorliegenden Erfindung können Stärke und Zellulose als Polysaccharid verwendet werden. Beispiele der Stärke sind neutrale Stärken, wie Stärke der Süßkartoffel, Kartoffelstärke, Weizenstärke, Maisstärke und Reisstärke und behandelte Stärken, wie oxidierte Stärke, Dialdehydstärke, mit Alkylether behandelte Stärke (alkyletherated starch), mit Allylether behandelte Stärke, oxyalkylierte Stärke und mit Aminoethylether behandelte Stärke.

Beispiele der Zellulose sind natürliche Zellulosen, die aus Holz, Blättern, Pflanzenstielen, Bast, Saatgut erhalten werden können, und behandelte Zellulosen, z. B. mit Alkylether behandelte Zellulose, mit Estern organischer Säuren behandelte Zellulose, oxidierte Zellulose und mit Hydroxyalkylether behandelte Zellulose.

Die Menge des Polysaccharids im wasserlöslichen Monomer beträgt üblicherweise 0 bis 30, vorzugsweise 3 bis 20 Gew.-%. Wenn die Menge 30 Gew.-% übersteigt, wird die Aufnahmefähigkeit der erhaltenen wasseraufnehmenden Harze verringert.

Bei der vorliegenden Erfindung können als Vernetzungsmittel verwendet werden: (1) Verbindungen, die zwei polymerisierbare Doppelbindungen enthalten, oder (2) Verbindungen, die mindestens eine polymerisierbare Doppelbindung und zumindest eine funktionelle Gruppe enthalten, die mit dem Monomer reagieren kann.

Beispiele der Verbindungen (1) sind folgende:

1) Bis(meth)acrylamide:

N,N'-Alkylenbis(meth)acrylamide mit einer Alkylengruppe mit einer Kohlenstoffzahl von 1 bis 6, z. B. N,N'-Methylenbisacrylamid, usw.

2) Diester oder Polyester von Polyolen mit ungesättigter Monocarbon- oder Polycarbonsäure:

Di- oder Tri(meth)acrylsäureester von Polyolen, z. B. Ethylenglycol, Trimethylolpropan, Glycerin, Polyoxyethylen, Polyoxypropylenglycol usw., ungesättigte Polyester, die durch Reaktion der obengenannten Polyole mit einer ungesättigten Säure, wie Maleinsäure erhalten werden können, und Di(meth)acryl- oder Tri(meth)acrylsäureester, die z. B. durch Polypeoxid und (Meth)acrylsäure erhalten werden können.

3) Carbamylester:

Carbamylester, die durch Reaktion von Polyisocyanaten, z. B. Tolylen-diisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und NCO-Gruppen enthaltenden Vorpolymeren (die z. B. durch Reaktion der obengenannten Polyisocyanate und Verbindungen, die aktive Wasserstoffatome enthalten, erhältlich sind) mit Hydroxyethyl(meth)acrylat erhalten werden können.

4) Divinyl- oder Polyvinylverbindungen:

Divinylbenzol, Divinyltoluol, Divinylxylool, Divinylether, Divinylketon, Trivinylbenzol usw.

5) Di(meth)allylether oder Poly(meth)allylether von Polyolen:

Di(meth)allylether oder Poly(meth)allylether von Polyolen, z. B. Alkylenglycol, Glycerin, Polyalkylenglycol, Polyalkylenpolyol, Kohlenwasserstoffe usw., wie Polyethylenglycoldiallylether, allylierte Stärke und allylierte Zellulose.

6) Diallylester oder Polyallylester of Polycarbonsäuren:

Diallylphthalat, Diallyladipat usw.

7) Ester ungesättigter Monocarbon- oder Polycarbonsäure und Mono(meth)allylether von Polyolen:

(Meth)acrylsäurester von Polyethylenglycolmonoallylethern usw.

8) Allyloxyalkane:

Tetraallyloxyethan usw.

Beispiele der Verbindungen (2) sind ethylenisch ungesättigte Verbindungen, die Gruppen enthalten, die mit (Meth)acrylsäure und/oder anderen copolymerisierbaren Monomeren reagieren, und zwar Gruppen, wie z. B. Hydroxyl-, Epoxy- und kationische Gruppen, die mit Gruppen wie Carbon- und Carbonsäureanhydridgruppen reagieren können.

Spezifische Beispiele sind ungesättigte Verbindungen, die nichtionische Gruppen enthalten, wie die, die eine Hydroxygruppe enthalten, z. B. N-Methylo(meth)acrylamid usw., und die, die eine Epoxygruppe enthalten, z. B. Glycidyl(meth)acrylat usw., und ungesättigte Verbindungen, die kationische Gruppen enthalten, wie die, die eine Gruppe eines quaternären Ammoniumsalzes enthalten, z. B. N,N,N-Trimethyl-N-(meth)acryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid, N,N,N-Trimethyl-N-(meth)acryloyloxyethylammoniumchlorid usw., und die, die eine tertiäre Aminogruppe enthalten, z. B. Dimethylaminoethyl(meth)acrylat und Diethylaminoethyl(meth)acrylat.

Es ist möglich, zwei oder mehr der vorher genannten Beispiele (1) und (2) des Vernetzungsmittels in Kombination zu verwenden.

Von diesen Vernetzungsmitteln sind die bereits genannten Beispiele (1) bevorzugt. Noch bevorzugter sind Bis(meth)acrylamid, Diester oder Polyester von Polyolen mit ungesättigter Monocarbonsäure und Allyloxyalkan. Besonders bevorzugt sind N,N'-Methylenbisacrylamid, Ethylenglycoldiacrylat, Trimethylolpropantriacrylat und Tetraallyloxyethan.

Die verwendete Menge des Vernetzungsmittels beträgt üblicherweise 0,0001 bis 10%, vorzugsweise 0,001 bis 5%, noch bevorzugter 0,01 bis 2% des Gesamtgewichtes des wasserlöslichen Monomers und des Vernetzungsmittels. Wenn die Menge des Vernetzungsmittels unter 0,0001% liegt, weisen die erhaltenen Harze eine geringe Gelfestigkeit auf und werden solartig, wenn sie Wasser absorbieren. Wenn die Menge 10% übersteigt, ist die Gelfestigkeit demgegenüber sehr hoch und folglich wird die Aufnahmefähigkeit verschlechtert.

Bei der vorliegenden Erfindung ist es möglich, andere polymerisierbare Monomere zusammen mit säuregruppenhaltigen Monomeren oder Salzen davon zu verwenden, falls dies erforderlich ist. Es ist z. B. möglich, Alkylester oder Hydroxyalkylester mit Alkylgruppen mit Kohlenstoffzahlen von 1 bis 10 von ungesättigten Carbonsäuren zu verwenden, z. B. Monocarbonsäuren, wie (Meth)acrylsäure, Polycarbonsäuren, wie Maleinsäure und Fumarsäure usw., aromatische Vinylkohlenwasserstoffe, z. B. Styrole usw., aliphatische Vinylkohlenwasserstoffe, z. B. Ethylen, Propylen, Buten usw., ungesättigte Nitrile, z. B. Acrylonitril und (Meth)acrylamid.

Die Menge der obengenannten anderen polymerisierbaren Monomere, die bei Bedarf verwendet werden können, beträgt üblicherweise nicht mehr als 30%, vorzugsweise nicht mehr als 10%, auf das Gesamtgewicht des wasserlöslichen Monomers und des Vernetzungsmittels bezogen.

Das Polymerisationsverfahren basiert bei dieser Erfindung auf allgemein bekannte Verfahren. Zum Beispiel kann es auf einem Polymerisationsverfahren in wäßriger Lösung, wobei Radikalpolymerisations-Initiatoren verwendet werden, einem Suspensionspolymerisationsverfahren und einem Umkehrphasen-Suspensionspolymerisationsverfahren basieren. Es ist auch ein Polymerisationsverfahren durch Bestrahlung mit Strahlen, Elektronenstrahlen anwendbar.

Beispiele der Radikalpolymerisations-Initiatoren beim oben genannten Verfahren sind Azoverbindungen, z. B. Azobisisobutyronitril, Azobiscyanovaleriansäure, 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)hydrochlorid; anorganische Peroxide, z. B. Wasserstoffperoxid, Ammoniumpersulfat, Kaliumpersulfat, Natriumpersulfat usw.; organische Peroxide, z. B. Benzoylperoxid, Di-t-butylperoxid, Cumolhydroperoxid, Succinsäureperoxid, Di(2-ethoxyethyl)peroxydicarbonat usw.; Redox-Katalysatoren, die eine oder mehrere Kombinationen von Reduktionsmitteln, z. B. Sulfite oder Bisulfite von Alkalimetallen, Ammoniumsulfit, Ammoniumbisulfit, Ascorbinsäure usw., und Oxidationsmitteln umfassen, z. B. Persulfate von Alkalimetallen, Ammoniumpersulfat und Peroxide.

Es ist ebenfalls möglich, Redox-Katalysatoren zu verwenden, die Kombinationen von Wasserstoffperoxid und Ascorbinsäure, Natriumpersulfat und Natriumbisulfit usw. umfassen.

Die verwendete Menge dieser Initiatoren kann wie üblich sein, d. h. üblich sind 0,0001 bis 5%, vorzugsweise 0,0005 bis 1%, auf das Gesamtgewicht von polymerisierbarem Monomer und Vernetzungsmittel bezogen.

Andere Bedingungen der Polymerisation, wie die Polymerisationskonzentration, die Temperatur der Polymerisationsinitierung, die Polymerisationszeit und die Ausreifungstemperatur können wie im Stand der Technik sein.

Ein polymerisiertes Hydrogel, das in der obengenannten Weise erhältlich ist, enthält üblicherweise 1000 bis 10 000 ppm des unreaktierten Restmonomers, es ist jedoch auch möglich, wasseraufnehmende Harze mit verringertem Restmonomergehalt und einem geringeren Gehalt an wasserlöslichen Komponenten zu erhalten, indem diese Hydrogel-Polymeren in Gegenwart eines Radikalscavengers mit UV-Strahlen bestrahlt werden.

Der bei der vorliegenden Erfindung verwendete Radikalscavenger kann jede allgemein bekannte Verbindung sein, die ein Hemmvermögen für die Radikalkettenübertragung aufweist.

Beispiele dieser Radikalscavenger sind Chinone, wie Hydrochinon, Methylhydrochinon, Hydrochinonmethyl-ether, Benzochinon, Phenanthrachinon; mehrwertige Phenole, wie Catechin, Pyrogallol und Resorcin; Carbonsäurederivate dieser mehrwertigen Phenole, wie Gallussäure; Kondensate dieser Carbonsäurederivate, Flavonoiderivate; Aminverbindungen, wie Diphenylpicrylhydrazyl, p-Phenylendiamin und Thioharnstoff; Hydroazobenzol, Nitro-β-naphthol, m-Dinitrobenzol, o-Dinitrocresol, 2,4-Dinitrophenol und 2,4-Dinitrotoluol.

Von diesen Radikalscavengern sind Chinone, mehrwertige Phenole, Carbonsäurederivate davon und Aminverbindungen bevorzugt. Chinone sind besonders bevorzugt.

Die Menge des Radikalscavengers beträgt üblicherweise 0,001 bis 5%, vorzugsweise 0,01 bis 3%, auf das Gesamtgewicht des polymerisierbaren Monomers und des Vernetzungsmittels bezogen. Wenn diese Menge unter 0,001% liegt, kann der Bruch der Hauptketten des wasseraufnehmenden Harzes oder ähnliches durch die

DE 41 23 889 A1

Bestrahlung mit UV-Strahlen stattfinden, und dies führt zur Verringerung der Aufnahmefähigkeit und zur Erhöhung des Gehaltes an wasserlöslichen Komponenten. Wenn diese Menge mehr als 5% beträgt, stört der Radikalscavenger die Reaktion zur Verringerung des Restmonomers, die Gegenstand dieser Erfindung ist.

Bei der vorliegenden Erfindung kann die Zugabe des Radikalscavengers zum wasseraufnehmenden Harz in jeder Stufe nach der Polymerisation durchgeführt werden. Wenn der Radikalscavenger vor oder während der Polymerisation zugegeben wird, stört er die Polymerisation.

Beispiele der Stufe für die Zugabe nach der Polymerisation sind vor, während und nach dem Trocknen, vor und während der Pulverisierung und vor der Vervollständigung des Produktes nach der Pulverisierung. Von diesen Stufen sind die vor dem Trocknen nach der Polymerisation und vor der Vervollständigung des Produktes nach der Pulverisierung bevorzugt.

Bei der vorliegenden Erfindung kann der Radikalscavenger in Form eines Pulvers oder als Originalflüssigkeit zugegeben werden. Um jedoch eine gleichmäßige Zugabe zu erreichen, wird er gewöhnlich in Form einer wässrigen Lösung oder einer wässrigen Dispersion zugesetzt.

Beispiele des Zugabeverfahrens des Scavengers vor dem Trocknen nach der Polymerisation sind ein Verfahren, bei dem das Hydrogel in eine wässrige Lösung oder Dispersion des Scavengers getaucht wird, ein Verfahren, bei dem die wässrige Lösung oder Dispersion des Scavengers über das Hydrogel gesprührt wird, und ein Verfahren, bei dem die wässrige Lösung oder Dispersion des Scavengers nach der Pulverisierung des Hydrogels, falls dies erforderlich ist, durch Rühren mit diesem vermischt wird.

Beispiele des Zugabeverfahrens des Scavengers zu einem perlenartigen Hydrogel, das durch ein Umkehr-Suspensionspolymerisationsverfahren erhalten werden kann, sind ein Verfahren, bei dem der Radikalscavenger der Suspension unter Rühren in einer Stufe vor der Entfernung des Lösungsmittels nach der Polymerisations zugegeben wird, und ein Verfahren, bei dem der Scavenger in einer Stufe nach der Entfernung des Lösungsmittels über das perlenartige Hydrogel gesprührt wird.

Bei der vorliegenden Erfindung wird die Bestrahlung mit den UV-Strahlen in Gegenwart eines zugegebenen Radikalscavengers durchgeführt. Die Bestrahlung kann in jeder Stufe nach der Zugabe des Radikalscavengers durchgeführt werden, z. B. in der Stufe des Hydrogel-Polymers, das nach der Polymerisation erhalten wird, in einem halbtrockenen Zustand während des Trocknens und in einer Stufe nach dem Trocknen.

Zur Bestrahlung mit UV-Strahlen werden übliche UV-Lampen verwendet. Die Intensität der Bestrahlung und die Bestrahlungszeit schwanken mit dem Restmonomergehalt im wasseraufnehmenden Harz. Üblicherweise wird die Bestrahlung mit der UV-Lampe beispielsweise bei einer Bestrahlungsintensität von 10 bis 500 W/cm, vorzugsweise 30 bis 300 W/cm, während einer Bestrahlungszeit von einer Sekunde bis 10 Minuten und bei einem Abstand zwischen der UV-Lampe und dem wasseraufnehmenden Harz von 0,5 bis 100 mm durchgeführt.

Bei der vorliegenden Erfindung kann das Bestrahlungssystem entweder ein stationäres System oder ein sich bewegendes auf einem Förderband beruhendes System sein, wenn die Bestrahlung mit den UV-Strahlen bei den oben genannten Bedingungen durchgeführt werden kann.

Wenn bei der vorliegenden Erfindung die UV-Bestrahlung nach der Zugabe des Radikalscavengers durchgeführt wird, sind der Wassergehalt und die Partikelgröße des wasseraufnehmenden Harzes geeigneterweise wie folgt:

Der Wassergehalt des wasseraufnehmenden Harzes beträgt üblicherweise 5 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 85 Gew.-%. Wenn der Wassergehalt unter 5% liegt, werden die UV-Strahlen nicht in die Innenseite des wasseraufnehmenden Harzes übertragen, und eine ausreichende Verringerung des Restmonomers, was Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist, kann nicht erreicht werden. Wenn der Wassergehalt über 95% liegt, erfordert das anschließende Trocknen einen langen Zeitraum.

Beispiele zur Regelung des Wassergehaltes des wasseraufnehmenden Harzes erfolgen durch Regelung des Wassergehaltes des Hydrogel-Polymers, indem die Konzentration der Polymerisation oder die Bedingungen der Polymerisation geregelt werden, durch Trocknen des Polymers oder durch Bereitstellung von Wasser für das getrocknete Harz usw.

Die Partikelgröße des wasseraufnehmenden Harzes beträgt vorzugsweise 50 mm oder weniger, noch bevorzugter 20 mm oder weniger. Wenn die Partikelgröße über 50 mm liegt, durchdringen die UV-Strahlen das wässrige wasseraufnehmende Harz nicht ausreichend, und es kann keine ausreichende Verringerung des Restmonomers erreicht werden.

Wenn in der Polymerisationsstufe ein Polymerisationssystem gewählt wird, um ein Hydrogel-Polymer in Form einer Tafel bzw. Platte (nachfolgend als Platte bezeichnet) zu erhalten, beträgt die Dicke dieser Platte vorzugsweise 50 mm oder weniger, noch bevorzugter 20 mm oder weniger. Das Hydrogel-Polymer, das durch Bestrahlung mit UV-Strahlen nach der Zugabe des Radikalscavengers erhalten wird, wird falls erforderlich durch Erwärmen getrocknet. Die Trocknungstemperatur beträgt üblicherweise 100 bis 230°C, vorzugsweise 120 bis 190°C. Wenn das Trocknen jedoch bei Bedingungen mit reduziertem Druck durchgeführt wird, kann die Trocknungstemperatur 100°C oder weniger betragen. Das Trocknen wird nach einem allgemein bekannten Verfahren durchgeführt, z. B. ein Verfahren, bei dem das Hydrogel-Polymer schubweise oder kontinuierlich auf einer perforierten Platte, einem Metallnetz, einer ebenen Platte oder einem Band getrocknet wird, ein Verfahren, bei dem das Hydrogel-Polymer in einem Drehofen, in einem Fluidtrocknungssofen usw. mit Heißluft getrocknet wird, ein Verfahren, bei dem das Hydrogel-Polymer durch Erwärmung getrocknet wird, indem es Oberflächen von heißen Platten oder heißen Walzen berührt, und ein Verfahren, bei dem das Hydrogel-Polymer durch Erwärmen bei reduziertem Druck getrocknet wird.

Die durch diese Erfindung erhaltenen wasseraufnehmenden Harzpartikel können auf übliche Weise oberflächenvernetzt werden, indem ein Vernetzungsmittel wie eine Polyglycidyletherverbindung oder eine mehrwertige Metallverbindung verwendet wird.

Der Restmonomergehalt und der Gehalt an wasserlöslichen Komponenten dieser nach dem obengenannten

DE 41 23 889 A1

erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen wasseraufnehmenden Harzzusammensetzung betragen üblicherweise 500 ppm oder weniger bzw. 7% oder weniger. Durch Auswahl der geeigneten Bedingungen ist es möglich, einen Restmonomergehalt von 300 ppm oder weniger und einen Gehalt an wasserlöslichen Komponenten von 5% oder weniger zu erhalten.

5 Beispiele der Erfindung und Vergleichsbeispiele werden nachfolgend aufgeführt.

Der Restmonomergehalt, der Gehalt an wasserlöslichen Komponenten und der Betrag der Wasseraufnahme in den folgenden Beispielen und Vergleichsbeispielen wurden durch die folgenden Verfahren erhalten:

Restmonomergehalt

10

(Herstellung der Probelösung)

15 1 g des wasseraufnehmenden Harzes wurde in ein 300 ml Becherglas gegeben, danach wurden 249 g einer 0,9-gew.-%igen Salzlösung zugegeben und anschließend wurde das resultierende System mit einem Magnetrührer drei Stunden lang gerührt. Dieses Gel, das Wasser aufgenommen hatte, wurde mit Filterpapier filtriert, und das resultierende Filtrat wurde als Probelösung verwendet.

(Messung)

20 Diese Probelösung wurde in ein Gerät zur Flüssigchromatographie eingespritzt und der Maximalbereich bzw. Peakbereich (nachfolgend als Maximalbereich bezeichnet) des Restmonomers wurde bestimmt. Separat dazu wurde eine Eichkurve (und zwar das Verhältnis zwischen der Monomermenge und dem Maximalbereich) aus einer Monomerlösung mit allgemein bekannter Konzentration erarbeitet. Der Restmonomergehalt wurde aus dieser Eichkurve bestimmt.

25

Gehalt an wasserlöslichen Komponenten

Der Gehalt an wasserlöslichen Komponenten nach einer dreistündigen Extraktion wurde nach dem Verfahren gemessen, das in US-Patent Nr. 46 54 039 in Spalte 21, Zeile 5 bis Spalte 23, Zeile 50 als "Extractable Polymer Content Determination" beschrieben ist.

Wasseraufnahme

35 1,00 g des wasserlöslichen Harzes wurden genau abgewogen und in einen Nylonteebeutel mit 250 mesh gegeben, und danach wurde der Beutel eine Stunde lang in eine 0,9-%ige Salzlösung getaucht.

Anschließend wurde nach 15 Minuten langer Wasserentfernung das Gewicht (a) in g gemessen. Eine ähnliche Messung des Gewichtes (b) in g wurde anschließend durchgeführt, wobei ein Teebeutel verwendet wurde, der keine Probe enthielt. Die Aufnahme wurde durch die folgende Gleichung bestimmt:

Wasseraufnahme (g/g) = (a) - (b) - 1.

40

Beispiel 1

45 1) Eine polymerisierbare Monomerlösung wurde hergestellt, indem 196 g Acrylsäure, 0,05 g Methylenbisacrylamid und 236 g entionisiertes Wasser vermischt wurden. Danach wurden 168 g einer wäßrigen Lösung, die 48% Natriumhydroxid enthielt, schrittweise zugegeben, wobei die Temperatur dieser Lösung unter 50°C gehalten wurde, um 74 Mol-% der Acrylsäure zu neutralisieren. Danach wurde die Konzentration des gelösten Sauerstoffs in dieser Lösung auf 1 ppm oder weniger verringert, indem Stickstoffgas eingeführt wurde. Danach wurden der Lösung 0,05 g "V-50" zugegeben (ein Polymerisationsinitiator vom Azo-Typ, von Wako Junyaku Kogyo Co. hergestellt), anschließend wurde eine Minute lang gemischt. Die resultierende Lösung wurde in eine rostfreie Stahlschale mit 300 mm x 200 mm x 100 mm gegossen, die mit Sauerstoff gefüllt war, und es wurde mit einem Polyethylenfilm abgedichtet. Diese Schale wurde dann zur Polymerisation etwa 1 Stunde lang in ein heißes Bad von etwa 50°C getaucht, um das Hydrogel-Polymer zu erhalten.

50 2) Eine wäßrige Lösung, die durch Auflösen von 0,72 g Hydrochinon in 14 g Wasser erhalten wurde, die bereits vorher hergestellt worden war, wurde gleichmäßig über die Oberfläche von 600 g des Hydrogel-Polymers gesprüht.

55 Dieses Gel wurde auf ein bewegliches Förderband gegeben und 10 Sekunden lang mit UV-Strahlen bestrahlt, wobei eine UV-Lampe mit 80 W/cm verwendet wurde und der Abstand von der Lampe 10 cm betrug.

Das resultierende Gel wurde unter Anwendung eines Gel-Brechwerks (hergestellt von Horai Tekkoshō) zerkleinert und danach mit Heißluft mit einer Temperatur von 130°C getrocknet.

60 Das getrocknete Polymer wurde dann mit einem Saftmixer auf eine Partikelgröße von weniger als 20 mesh pulverisiert, um die erfindungsgemäße wasseraufnehmende Harzzusammensetzung zu erhalten. Der Restmonomergehalt, der Gehalt an wasserlöslichen Komponenten und die Wasseraufnahme dieses Harzes sind in Tabelle 1 gezeigt.

65

Beispiele 2 bis 7

Erfindungsgemäße wasserlösliche Harzzusammensetzungen wurden in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 erhalten, ausgenommen sind die Art und die Menge des Radikalscavengers, der dem Hydrogel-Polymer zugege-

DE 41 23 889 A1

ben wurde, und die Zeit der UV-Bestrahlung. Der Restmonomergehalt, der Gehalt an wasserlöslichen Komponenten und die Wasseraufnahme der erhaltenen wasserlöslichen Harze wurden gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel 8

5

Das im Punkt (1) im Beispiel 1 erhaltene Hydrogel-Polymer wurde auf eine Partikelgröße von etwa 5 mm oder weniger zerkleinert, wobei eine Fleischhackmaschine verwendet wurde. Dann wurde eine wäßrige Lösung, die durch Auflösen von 0,12 g Hydrochinonmethylether in 12 g Wasser hergestellt wurde, gleichmäßig über 100 g des zerkleinerten Hydrogels gesprührt.

10

Das resultierende Gel wurde mit UV-Strahlen unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 2 bestrahlt, gefolgt vom Trocknen und der anschließenden Pulverisierung, um die erfindungsgemäße wasseraufnehmende Harzzusammensetzung zu erhalten. Der Restmonomergehalt, der Gehalt an wasserlöslichen Komponenten und die Wasseraufnahme dieses Harzes sind in Tabelle 1 gezeigt.

15

Beispiel 9

15

1) Zu 397 g Acrylsäure, bei der 74 Mol-% mit Natriumhydroxid neutralisiert waren, wurden 0,05 g Methylenbisacrylamid, 0,05 g "V-50" und 600 g entionisiertes Wasser zugegeben. Danach wurde die Konzentration des gelösten Sauerstoffs dieser Lösung auf 1 ppm oder weniger verringert, indem Stickstoffgas eingeführt wurde, und anschließend wurde diese Lösung in einen ummantelten Doppelarmkneter (100 mm x 150 mm x 150 mm) gegossen, der mit Stickstoffgas gefüllt war, und diese Lösung wurde etwa eine Stunde lang polymerisiert, wobei die Ummantelung heißes Wasser mit 50°C strömt, um das Hydrogel-Polymer zu erhalten.

20

Eine wäßrige Lösung, die durch Auflösen von 1,2 g Hydrochinonmethylether in 120 g Wasser hergestellt wurde, wurde über das wäßrige Gelpolymer gesprührt, das durch Rühren auf eine Partikelgröße von etwa 5 bis 20 mm zerkleinert worden war, anschließend wurde das Hydrogel aus dem Kneten genommen.

25

Dieses Gel wurde dann auf einem beweglichen Förderband 180 Sekunden lang mit UV-Strahlen bestrahlt, wobei eine UV-Lampe mit 80 W/cm verwendet wurde und der Abstand zwischen dem Gel und der Lampe mit 10 cm eingestellt worden war.

30

Nach der UV-Bestrahlung wurde das resultierende Gel getrocknet und danach pulverisiert, um die erfindungsgemäße wasseraufnehmende Harzzusammensetzung zu erhalten. Der Restmonomergehalt, der Gehalt an wasserlöslichen Komponenten und die Wasseraufnahme der Harzzusammensetzung wurden gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel 10

35

Das im Punkt (1) im Beispiel 9 erhaltene Hydrogel-Polymer wurde auf eine Korngröße von 5 mm oder weniger zerkleinert, wobei ein Gel-Brechwerk (hergestellt von Horai Tekkosho) verwendet wurde. Eine wäßrige Lösung, die durch Auflösen von 0,12 g Hydrochinonmethylether in 12 g Wasser hergestellt worden war, wurde über 100 g dieses Hydrogels gesprührt und das resultierende Gel wurde 30 Sekunden lang mit UV-Strahlen bestrahlt, gefolgt vom Trocknen und der Pulverisierung, um die erfindungsgemäße wasseraufnehmende Harzzusammensetzung zu erhalten.

40

Der Restmonomergehalt, der Gehalt an wasserlöslichen Komponenten und die Wasseraufnahme dieses wasseraufnehmenden Harzes wurden gemessen, und die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

45

Beispiel 11

Eine polymerisierbare Monomerlösung wurde hergestellt, indem 32,7 g Acrylsäure, 0,01 g Methylenbisacrylamid und 39,3 g entionisiertes Wasser in einem 200 ml Kolben vermischt wurden. Dann wurden schrittweise 28,0 g einer wäßrigen Lösung, die 48% Natriumhydroxid enthielt, in die Lösung gegeben, wobei diese gemischte Lösung gekühlt wurde, um 74 Mol-% der Acrylsäure zu neutralisieren. Dann wurde 0,1 g Kaliumpersulfat zugegeben und bei Raumtemperatur aufgelöst und dann wurde die Konzentration des gelösten Sauerstoffs in der Lösung auf 1 ppm oder weniger reduziert, indem Stickstoffgas eingeführt wurde.

50

400 g n-Hexan wurden in einen 1-l-Kolben gegeben, der mit einem Rückflußkondensator verbunden war, danach wurden 5 g Sorbitanmonostearat zugegeben und bei Raumtemperatur aufgelöst, und dann wurde der im Kolben aufgelöste Sauerstoff durch Einführung von Stickstoffgas ausgespült. Dann wurde die Polymerisation bei einer Temperatur des Wärmebades von etwa 60°C zwei Stunden lang durchgeführt, indem die oben genannte Lösung, die aufgelöstes Kaliumpersulfat enthielt, eingetropft wurde, wobei langsam Stickstoffgas eingeführt wurde, somit wurde ein perlenartiges Hydrogel-Polymer erhalten.

55

Anschließend wurde eine wäßrige Lösung, die vorher durch Auflösen von 0,11 g Hydrochinonmethylether in 11 g Wasser hergestellt worden war, in den Kolben getropft, gefolgt von 10 Minuten langem Mischen.

60

Dann wurde n-Hexan bei reduziertem Druck entfernt und das verbleibende perlenartige Gel wurde herausgenommen und auf ein bewegliches Förderband gelegt und 30 Sekunden lang mit UV-Strahlen bestrahlt, wobei eine UV-Lampe mit 80 W/cm verwendet wurde und der Abstand zwischen dem Gel und der Lampe 10 cm betrug.

65

Anschließend wurde das perlenartige Gel durch Heißluft mit 130°C getrocknet, um das erfindungsgemäße wasseraufnehmende Gel zu erhalten. Der Restmonomergehalt, der Gehalt an wasserlöslichen Komponenten und die Wasseraufnahme dieses Harzes wurden gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

DE 41 23 889 A1

Beispiel 12

Unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 11 wurde die erfindungsgemäße wasseraufnehmende Harzzusammensetzung erhalten, außer der Entfernung von n-Hexan, der Herausnahme des perlenartigen wäßrigen Gels und des Aufsprühens von Hydrochinonmethylether. Der Restmonomergehalt, der Gehalt an wasserlöslichen Komponenten und die Aufnahme des Harzes wurden gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel 13

Die erfindungsgemäße wasseraufnehmende Harzzusammensetzung wurde aus dem Hydrogel-Polymer erhalten, das im Punkt (1) im Beispiel 1 erhalten wurde, indem unter den gleichen Bedingungen wie im Beispiel 1 mit UV-Strahlen bestrahlt wurde, außer daß 10 g des wasseraufnehmenden Harzes, das nach dem Trocknen und der Pulverisierung in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 erhalten wurde, in eine Petrischale (mit einem Durchmesser von 10 cm) gegeben wurden, danach wurden 2 g einer wäßrigen Lösung, die vorher durch Zugabe von Wasser zu 0,03 Hydrochinon hergestellt worden war, gleichmäßig über das Harz gesprührt, und die Bestrahlungszeit wurde auf 10 Sekunden festgelegt. Der Restmonomergehalt, der Gehalt an wasserlöslichen Komponenten und die Wasseraufnahme des Harzes wurden gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel 14

Eine wasseraufnehmende Harzzusammensetzung wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 11 erhalten, außer daß die Zugabe des Hydrochinonmethylethers und die Bestrahlung mit UV-Strahlen nach dem Trocknen mit Heißluft durchgeführt wurden. Der Restmonomergehalt, der Gehalt an wasserlöslichen Komponenten und die Wasseraufnahme des Harzes wurden gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 1

Die ohne Durchführung der Zugabe von Hydrochinon und der Bestrahlung mit UV-Strahlen in Beispiel 1 erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Vergleichsbeispiele 2 bis 4

Die durch Durchführung der Bestrahlung mit UV-Strahlen in den Beispielen 1 bis 3 ohne Zugabe von Hydrochinon erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 5

Die ohne Durchführung der Zugabe von Hydrochinonmethylether und der Bestrahlung mit UV-Strahlen in Beispiel 9 erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 6

Die durch Durchführung der Bestrahlung mit UV-Strahlen in Beispiel 9 ohne Zugabe von Hydrochinonmethylether erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 7

Die ohne Durchführung der Zugabe von Hydrochinonmethylether und der Bestrahlung mit UV-Strahlen erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 8

Die durch Durchführung der Bestrahlung mit UV-Strahlen ohne Zugabe von Hydrochinon erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1

	Radikalscavanger Art	Menge (%)	UV-Bestra- hlungszeit (s)	Restmonomer- gehalt (ppm)	Gehalt an was- serlöslichen Komponenten (%)	Wasser- aufnahme (g/g)	5
Beispiel							
1	(A)	0,3	10	230	3,6	62	10
2	(A)	0,3	30	160	3,8	61	
3	(A)	0,3	300	85	4,8	60	
4	(A)	0,05	30	160	5,5	60	
5	(A)	1,0	30	210	3,9	62	
6	(B)	0,3	30	170	3,8	61	15
7	(C)	0,3	30	170	4,3	58	
8	(A)	0,3	30	72	3,5	62	
9	(B)	0,3	180	115	4,6	58	
10	(B)	0,3	30	78	3,8	58	
11	(B)	0,3	30	75	4,1	59	20
12	(B)	0,3	30	65	3,9	57	
13	(A)	0,3	10	72	4,1	58	
14	(B)	0,3	10	70	4,0	58	
Vergleichsbeispiel							
1	keiner	—	—	1680	7,8	61	25
2	keiner	—	10	240	11,5	59	
3	keiner	—	30	160	13,7	57	
4	keiner	—	300	88	19,6	53	
5	keiner	—	—	1750	10,8	59	
6	keiner	—	180	98	17,9	51	30
7	keiner	—	—	1820	9,8	58	
8	keiner	—	30	68	14,3	53	

(Bemerkungen)

(A): Hydrochinon.

35

(B): Hydrochinonmethylether.

(C): Pyrogallol.

Wie es aus Tabelle 1 ersichtlich ist, ist es mit dem erfindungsgemäßen Verfahren möglich, wasseraufnehmende Harze herzustellen, bei denen der Restmonomergehalt und der Gehalt an wasserlöslichen Komponenten sehr gering ist, und die somit sehr sicher sind.

40

Durch die oben aufgeführten Wirkungen dieser Erfindung sind die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen wasseraufnehmenden Harzzusammensetzungen bei ihrer Verwendung im Kontakt mit dem menschlichen Körper, z. B. als flüssigkeitsaufnehmende Tücher und Sanitärmaterialien (z. B. Wegwerfwindeln für Kinder und Erwachsene, Sanitätstücher, Verbandmaterial, Bandagen, Inkontinenzwatte, Papierhandtücher usw.), bei Verwendungszwecken mit der Möglichkeit des Kontaktes mit Lebensmitteln, wie Mittel zum Erhalt der Frische von Gemüse und Früchten und Mittel zur Tropfenaufnahme von Fleisch und Meeresfrüchten, bei Verwendung als Mittel zum Erhalt von Wasser in Pflanzen und Erde und bei verschiedenen industriellen Verwendungszwecken vorteilhaft, z. B. als Antikondensationsmittel für Baumaterialien für Innenwände.

45

50

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung wasseraufnehmender Harze mit reduziertem Gehalt an Restmonomer und an wasserlöslichen Komponenten, gekennzeichnet durch den Schritt der Bestrahlung des wasseraufnehmenden Harzes, das durch Polymerisation eines wasserlöslichen Monomers mit einem Polysaccharid und/oder einem Vernetzungsmittel erhalten wurde, mit UV-Strahlen in Gegenwart eines Radikalscavengers in jeder Stufe des Trocknens oder der Pulverisierung nach der Polymerisation.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des Radikalscavengers im Bereich von 0,001 bis 5% liegt, auf das Gesamtgewicht des polymerisierbaren Monomers und des Vernetzungsmittels bezogen.
3. Wasseraufnehmende Harzzusammensetzung, die nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2 hergestellt wird, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Restmonomer 500 ppm oder weniger und der Gehalt an wasserlöslichen Komponenten 7 Gew.-% oder weniger beträgt.

55

60

65